

DERWENT-APP-NO: 1095-046610  
DERWENT-WEEK: 100007  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ink recording material - contg. different concns. of copper phthalocyanine and pale phthalocyanine dye contg. nickel, cobalt, manganese, tin or magnesium for fading resistance

PATENT-ASSIGNEE: CANON KK (CANO)

PRIORITY-DATA:  
JP 01095093 A (October 7, 1987)

PATENT-FAMILY:	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IDC					
	JP 95002432 B2	January 18, 1995	N/A	004	B41M
	005/00				
	JP 01095093 A	April 13, 1989	N/A	000	B41M
	005/00				

APPLICATION-DATA:	PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
	JP 95002432B2	N/A	1987JP-0251524	October 7, 1987
	JP 95002432B2	Based on	JP 1095093	N/A
	JP 01095093A	N/A	1987JP-0251524	October 7, 1987

INT-CL (IPC): B41M005/00  
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 95002432B

BASIC-ABSTRACT:

The method comprises using a cyan ink with a pale colour, and differing cover, from another cyan ink, and other inks. The concentrated cyan ink contains copper phthalocyanine and the pale ink contains Ni, Co, Mg, Sn and Mn phthalocyanine.

ADVANTAGE - The ink gives multicolour images with clarity and fading resistance on exposure to light.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0.0

DERWENT-CLASS: E23 G02 P75

CPI-CODES: E23-B; G02-A04A; G05-F03;

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-95093

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>B 41 M 5/00  
B 41 J 3/04

識別記号

1 0 1  
1 0 3

庁内整理番号

E-7915-2H  
A-8302-2C  
X-7513-2C

⑬ 公開 平成1年(1989)4月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑯ 特 願 昭62-251524

⑰ 出 願 昭62(1987)10月7日

⑱ 発 明 者 市 川 京 子 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内⑲ 発 明 者 鈴 木 鋭 一 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内

⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 勝広

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

インクジェット記録方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) シアンインクを含む2色以上のインクを用い、少なくともシアンインクについては染料濃度の異なる2以上のインクを用いて記録を行うインクジェット記録方法であって、シアンインクのうち少なくとも2種のインク間で用いる染料が異なることを特徴とするインクジェット記録方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はインクジェット記録方法に関し、更に詳しくは、濃淡部を有し且つ淡色部及び混色部の耐光性にも優れた多色カラー画像を与えるインクジェット記録方法に関する。

(従来技術)

インクジェット記録方法は、記録ヘッドのノズルからインクの液滴を吐出させ、このインク滴を

紙、布等の被記録材に吸収させて画像等の記録を行うものであり、騒音の発生が少なく、特別な定着処理を要することなく、しかも高速記録、多色カラー画像記録の可能な記録方法である。

多色カラー画像の記録は、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の3原色或いはブラック(Bk)を加えた4原色を減法混色することによって行う。すなわち、記録ヘッドの各色に専用のノズルから3色のインク或いはブラックを加えた4色のインクを、各々の色の吐出量を制御しながら吐出し、被記録材の1画素に各々のインクを混合吸収させて多色カラー画像の記録を行うものである。

(発明が解決しようとしている問題点)

上記多色カラー画像の形成に際しては色の違いだけではなく、色の濃淡をも形成し、更に中間色領域の形成も必要である。

濃淡部の形成は、染料濃度の異なる二種以上のインクを用いて行われ、又、中間色は異なるインクの混色(被記録材上での)によって形成され

る。

このように濃淡及び中間色領域を有する多色カラー画像は、勿論種々の特性、特に全体的に鮮明性及び耐光性に優れることが理想であるが、現状では十分な鮮明性及び耐光性を同時に与える染料は開発されていない。

すなわち、一般的に鮮明性に優れる染料は耐光性に劣る傾向があり、一方、耐光性に優れる染料は鮮明性に劣る傾向がある。

従ってこれらの染料で多色カラー画像を形成すると鮮明な画像は耐光性が劣り、一方、耐光性に優れる画像は鮮明性に劣る傾向がある。

特に多色カラー画像が濃淡部を有する鮮明な画像の場合には淡色部の光褪色が速やかで、短時間に著しく画像品質が低下するという問題がある。特にこの場合において、淡色の中間色領域、すなわち、原色インクの混色部は染料の相互作用によって一層光褪色が促進される傾向がある。

従って、本発明の目的は、鮮明な画像であり、しかも淡色部や中間色領域の耐光性にも優れた多

色カラー画像を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は、シアンインクを含む2色以上のインクを用い、少なくともシアンインクについては染料濃度の異なる2以上のインクを用いて記録を行うインクジェット記録方法であって、シアンインクのうち少なくとも2種のインク間で用いる染料が異なることを特徴とするインクジェット記録方法である。

(作 用)

インクジェット記録方法において、濃色部は鮮明な色調の染料を含むインクを用いて形成し、淡色部や淡色の中間色領域は他の染料の褪色を促進せず耐光性に優れた染料を含むインクを用いて形成することによって、全体的に耐光性及び鮮明性に優れた多色カラー画像を提供することができる。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳

しく説明する。

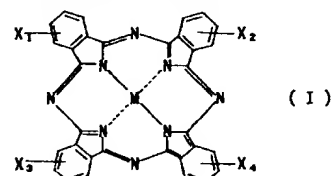
本発明で使用するインクは、好ましくはイエロー、マゼンタ、シアンの3原色又はそれにブラックを加えた4原色のインクであり、これらのインクのうち少なくともシアンインクは、染料濃度の高い濃色インクとそれよりも染料濃度の低い淡色インクの2種以上を用いる。濃色インクは多色カラー画像の高濃度領域を、そして淡色インクは多色カラー画像の淡色領域又は混色領域を形成する。

濃色インクに用いる染料は鮮明性を主眼として選択し、一方、淡色インクに用いる染料は耐光性及び他の染料への影響を主眼にして選択する。


例えば、一般的に銅フタロシアニン系のシアン染料は濃淡のいずれにおいても耐光性及び鮮明性に優れるものであるが、マゼンタインクとの混色部においては、マゼンタインクの耐光劣化を促進させる傾向があり、淡色インク用としては好ましくない。これに対して、同じフタロシアニン系であってもその中心金属がNi、Co、Mg等であるシア


ン染料は濃色における鮮明性には若干問題があるが、耐光性に優れ且つ混色部において他の染料を劣化させないものであり、且つ、淡色の場合には鮮明性の問題も少ないので淡色インク用の染料として好ましいものである。

濃色インク用のシアン染料としては、例えば、銅フタロシアニン系染料であるC. I. ダイレクトブルー86、199及び下記一般式(I)において置換基及び中心金属が下記番号のものが好ましい具体例として挙げられる。

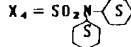
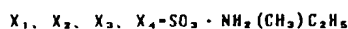
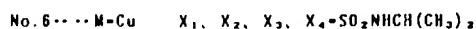
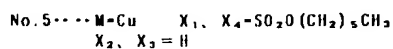


No.1...M=Cu  $X_1, X_4=H$ ,  
 $X_2, X_3=SO_2NH(CH_2)_5CH_3$

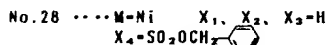
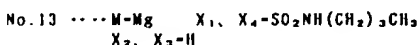
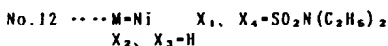
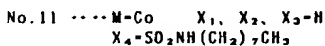
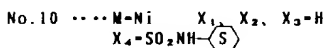
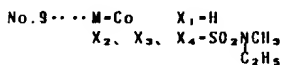
No.2...M=Cu  $X_1, X_4=SO_2-NH-$    
 $X_2, X_3=H$

No.3...M=Cu  $X_1, X_2, X_3=H$   
 $X_4=SO_2O-$  

No.4...M=Cu  $X_1, X_2, X_3, X_4=SO_2OCH_3$



一方、淡色シアンインク用のシアン染料としては、中心金属がNi、Co、Mg、Sn、Mn等のフタロシアニン染料であり、下記一般式(I)において置換基及び中心金属が下記番号のものが好ましい具体例として挙げられる。

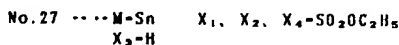
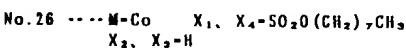
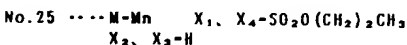
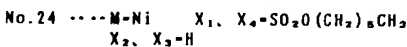
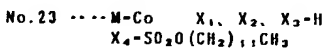
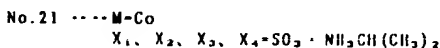
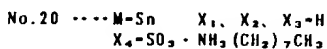
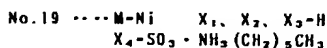
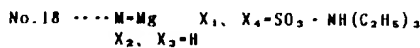
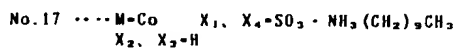
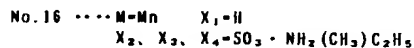
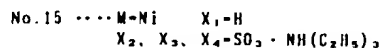
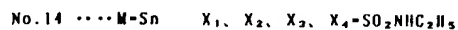


他の色相の濃淡インクにおいても、濃色インクと淡色インクとの染料を異なるものにする場合には、上記シアンの場合と同様な基準で選択すればよい。

又、濃淡インクは、濃色インクと淡色インクの2種と限定されず、それらの中間濃度のインクを用いてもよいのは当然である。

濃色インクの染料濃度は用いる染料のカラーバリューに依るが、一般的には約0.8乃至5重量%程度であり、淡色インクの場合は同様に約0.01乃至1重量%程度であり、中間濃度インクはそれらの中間の0.1乃至2.0重量%程度である。

又、本発明で使用するインクは、上記染料の外に液媒体としての水、多価アルコール等の水溶性有機溶剤、湿潤剤、その他の各種添加剤を含み得るものであって、これらの液媒体や各種添加剤の種類及びそれらの配合割合等はいずれも従来技術



のインクジェットインクと同様のものであり、特に限定されないことは当然である。

又、本発明で使用するインクジェット記録方法は従来公知のいずれのインクジェット記録方法でもよく特に限定されず、又、使用する被記録材も特に限定されず、いずれの被記録材を使用可能である。

#### (実施例)

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

#### 実施例1

水	50部
ジエチレングリコール	30部
N-メチル2-ピロリドン	10部
ポリエチレングリコール	10部

上記組成の溶媒に下記第1表の染料を溶解し、下記第1表の濃淡インクを調製した。

(以下余白)

第 1 表

インク	染料	染料濃度
M dil.	C.I.アジッドレッド35	0.3%
C conc.	C.I.ダイレクトブルー86	1.5%
C mid.	C.I.ダイレクトブルー86	0.6%
C dil.	前記No.6のニフタロシアニン染料	0.3%
M:マゼンタ、C:シアン、dil.:淡色、 conc.:濃色、mid.:中色		

上記インクを用いてピエゾジェット方式のプリンターで10Vステップの印字を行い、それぞれ各色の単色パッチ及び混色パッチを得、これらのパッチ中についてそれらの色調、耐光性及び耐水性を調べた。又、インクについては長期保存安定性及び吐出安定性についても調べ、その結果を後記第2表に示した。

(1) 色調は、(i) 目視による鮮明性の判定及び(ii) 濃淡インク間で等反射濃度を示すサンプル

No.6のニフタロシアニン染料に代えて、C.I.ダイレクトブルー86を同量用いたことを除き、他は実施例1と同様にしてインクジェット記録を行い且つ同様に評価して下記第2表の結果を得た。

第 2 表

評価項目	実施例1	比較例1
(1) 記録画像による評価		
・色調(i)	○	○
・色調(ii)	○	-
・耐光性	○	×
・耐水性	○	○
(2) インクによる評価	○	○

## 実施例2

実施例1と同一組成の溶媒を用いて下記第3表の濃淡インクを調製した。

(以下余白)

ルのUV-VIS反射スペクトルを測定し、算出した $L^*a^*b^*$ による染料間の色差 $\Delta E^*$ により評価し、 $\Delta E^* \leq 3$ である場合を○、 $3 < \Delta E^* \leq 8$ である場合を△、そして $8 < \Delta E^*$ である場合を×で表わした。

(2) 耐光性は、キセノンフェードメーターG135F(アトラス社製)中で30時間サンプルに光照射( $I=0.92W/m^2$  at 420nm)した時の光照射前後での色差 $\Delta E^*$ ( $L^*a^*b^*$ 表示系)を算出し、 $\Delta E^* \leq 10$ である場合を○、 $10 < \Delta E^* \leq 20$ である場合を△、そして $20 < \Delta E^*$ である場合を×で表示した。

(3) 耐水性は、印字後静水中にサンプルを30分間浸し、その前後の色差を測定した。

(4) 長期保存安定性は、インクをガラス容器中に密閉し、-30℃及び60℃で6か月間保存し、試験前後が物性値、色相の変化、インク中の異物の有無について評価した。

## 比較例 1

実施例1におけるC dil.として、染料として

第 3 表

インク	染料	染料濃度
Y	C.I.ダイレクトイエロー86	0.9%
M conc.	C.I.アジッドレッド35	1.5%
M mid.	C.I.アジッドレッド35	0.6%
M dil.	C.I.アジッドレッド35	0.3%
C conc.	C.I.ダイレクトブルー86	1.5%
C mid.	C.I.ダイレクトブルー86	0.6%
C dil.	前記No.12のニフタロシアニン染料	0.3%
Bk	C.I.フードブラック2	2.5%

上記インクを用い、ピエゾジェット方式のプリンターでフルカラー画像を得、目視による色相評価及び耐光性評価を行ったところいずれも良好な結果を得た。

## 比較例 2

シアンインクの全てを前記No.12のニフタロシアニン染料を用いて作成し、他は実施例2と同様

にして画像形成及び評価を行ったところ、耐光性は良好であったが、全体的にくすんだ暗い感じの画像となった。

#### 比較例 3

シアニンインクの全てをC.I.ダイレクトブルー86を用いて作成し、他は実施例2と同様にして画像形成及び評価を行ったところ、色調は良好であったがマゼンタ淡色の褪色が目立ち、画質の劣化がみられた。

#### 実施例 3 乃至 4

下記インキを用い実施例2と同様の評価を行ったところいずれも良好な結果を得た（染料濃度は実施例1と同様である）。

#### 実施例 3

Y	C.I.ダイレクトイエロー86
M conc.	C.I.アシッドレッド37
M mid.	C.I.アシッドレッド37
M dil.	C.I.アシッドレッド37
C conc.	C.I.ダイレクトブルー199
C mid.	C.I.ダイレクトブルー199

C dil. Niフタロシアニン染料 (No.10)

Bk C.I.フードブラック2

#### 実施例 4

Y C.I.ダイレクトイエロー86

M conc. C.I.アシッドレッド37

M mid. C.I.アシッドレッド37

M dil. C.I.アシッドレッド37

C conc. C.I.ダイレクトブルー86

C mid. C.I.ダイレクトブルー86

C dil. Niフタロシアニン染料 (No.11)

Bk C.I.フードブラック2

#### (効 果)

本発明によれば、インクジェット記録方法において、濃色部は鮮明な色調の染料を含むインキを用いて形成し、淡色部や淡色の中間色領域は耐光性に優れた染料や他の染料の褪色を促進しない染料を含むインキを用いて形成することによって、全体的に耐光性及び鮮明性に優れた多色カラー画像を提供することができる。